

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Juli 2005 (21.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/066223 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08F 20/00**, C09J 133/06, 7/02

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/053309

(22) Internationales Anmeldedatum:  
7. Dezember 2004 (07.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 001 299.7 8. Januar 2004 (08.01.2004) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **TESA AG [DE/DE]**; Kst. 9500 - Bf. 645, Quickbornstrasse 24, 20253 Hamburg (DE).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HUSEMANN, Marc** [DE/DE]; Strehlowweg 48, 22605 Hamburg (DE). **ZÖLLNER, Stephan** [DE/DE]; Osterkamp 11, 22043 Hamburg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **TESA AG**; Kst. 9500 - Bf. 645, Quickbornstrasse 24, 20253 Hamburg (DE).

(54) **Title:** HEAT-ACTIVATED, PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE MASS

(54) **Bezeichnung:** HITZE-AKTIVIERBARE HAFTKLEBEMASSE

**WO 2005/066223 A1**

(57) **Abstract:** Heat-activated, pressure-sensitive adhesive mass. A heat-activated, pressure-sensitive adhesive mass comprises a polymer or copolymer having a monomer composition comprising 50 % by weight of a compound of formula  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$ , in which  $\text{R}_1$  stands for H or  $\text{CH}_3$  and  $\text{R}_2$  stands for H or an alkyl chain with 1-30 carbon atoms. The polymer or copolymer has a static glass transition temperature of 10 °C to 120 °C, a temperature activation range of 15° or less, and a molecular weight distribution  $\text{M}_w/\text{M}_n$  of 2.5 or less.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine Hitze-aktivierbare Haftklebemasse. Dabei ist vorgesehen, dass die Hitze-aktivierbare Haftklebemasse ein Polymer oder Copolymer aus einer Monomerzusammensetzung umfasst, die zumindest 50 Gew.-% einer Verbindung der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$  umfasst, wobei  $\text{R}_1$  H oder  $\text{CH}_3$  darstellt und  $\text{R}_2$  H oder eine Alkylkette mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen darstellt, wobei das Polymer oder Copolymer eine statische Glasübergangstemperatur von -10 °C bis 120 °C aufweist; einen Temperaturaktivierungsbereich von 15 °C oder weniger aufweist; und eine Molekulargewichtsverteilung  $\text{M}_w/\text{M}_n$  von 2,5 oder weniger aufweist.

**tesa Aktiengesellschaft**  
**Hamburg**

5

## **Beschreibung**

### **Hitze-aktivierbare Haftklebemasse**

Die Erfindung betrifft eine Hitze-aktivierbare Haftklebemasse, ein Verfahren zu deren  
10 Herstellung sowie eine Verwendung einer derartigen Hitze-aktivierbare Haftklebemasse.

Hitze-aktivierbare Haftklebemassen sind bereits seit langem bekannt und werden häufig  
für industrielle Haftklebeband-Anwendungen eingesetzt. Generell differenziert man zwi-  
schen Klebebändern, die bei Raumtemperatur bereits einen Tack haben und bei denen  
15 durch Hitzeeinwirkung die Klebkraft ansteigt, und Klebebändern, die bei Raumtemperatur  
keinen Tack besitzen und Tack und Klebkraft erst bei erhöhten Temperaturen aufbauen.  
Für Hitze-aktivierbare Haftklebebande werden sehr häufig Polyacrylat- bzw. Polymeth-  
acrylatklebemassen eingesetzt. Diese Polymere besitzen diverse Vorteile gegenüber  
anderen Elastomeren. Sie sind sehr stabil gegenüber UV-Licht, Sauerstoff und Ozon.  
20 Synthetische und Naturkautschukklebemassen enthalten zumeist Doppelbindungen, die  
diese Klebemassen gegen die vorher genannten Umwelteinflüsse labil machen. Ein wei-  
terer Vorteil von Polyacrylaten ist ihre Transparenz.

Um nun Hitze-aktivierbare Haftklebemassen herzustellen, existieren verschiedene Mög-  
25lichkeiten. In US 4,045,517 werden Polymerblends aus einem Polyacrylat mit einer nied-  
rigen Glasübergangstemperatur und einem Polymer mit einer hohen Glasübergangstem-  
peratur eingesetzt. Die beschriebenen Haftklebebande besitzen somit bereits bei  
Raumtemperatur eine Klebrigkeit.

30 In JP 88056274-B werden Mischungen aus Polyacrylaten und Nitrilkautschuk als Hitze-  
aktivierbare Klebemassen eingesetzt.

In US 4,199,646 werden Hitze-aktivierbare Klebebänder beschrieben, die aus Acrylat-  
copolymeren bestehen, wobei zumindest ein Comonomer enthalten ist, welches nach der  
35 Hitze-Aktivierung durch eine funktionellen Gruppe mit einem in der Mischung enthalten-

den Harz reagiert und somit durch eine Vernetzung die Hitzebeständigkeit des Klebebandes erhöht.

In US 4,545,843 werden Hitze-aktivierbare Acrylathaftklebemassen für poröse Substrate

5 eingesetzt.

In US 4,880,683 werden Polyacrylate beschrieben, die Hitze-aktivierbar sind und bei einem Temperaturunterschied von 50 °C oberhalb der Glasübergangstemperatur klebrig werden.

10

In US 5,905,099 werden Hitze-aktivierbare Acrylat- bzw. Methacrylathaftklebemassen beschrieben, die für reflektive Folien eingesetzt werden.

Alle obengenannten Hitze-aktivierbaren Haftklebemassen weisen den Nachteil eines relativ weiten Aktivierungsbereiches auf, d. h. die Klebemassen werden in einem Bereich von größer 15 °C klebrig und sind somit nicht exakt schaltbar. Eine Erklärung hierfür ist der Polymerisationsprozeß, mit dem die Polyacrylate hergestellt wurden. In allen Fällen werden die Hitze-aktivierbaren Polyacrylate bzw. -methacrylate über eine freie radikalische Polymerisation hergestellt mit dem Ergebnis, dass die Polymere eine breite Molekulargewichtsverteilung besitzen. Da die Glasübergangstemperatur von der Polymerkettenlänge abhängig ist, ist die Aktivierungstemperatur in einem weiten Bereich von ca. 10 °C gestreut.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile nach dem Stand der Technik zu beseitigen.

25 Es soll insbesondere eine Haftklebemasse angegeben werden, die einen engen Aktivierungsbereich aufweist. Ferner sollen ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Haftklebemasse sowie eine Verwendung einer derartigen Haftklebemasse angegeben werden.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der Ansprüche 1, 9 und 10 gelöst. Zweckmäßige

30 Ausgestaltungen der Erfindungen ergeben sich aus den Merkmalen der Ansprüche 2 bis 8 und 11.

Nach Maßgabe der Erfindung ist eine Hitze-aktivierbare Haftklebemasse vorgesehen, die ein Polymer oder Copolymer aus einer Monomerzusammensetzung umfaßt, die zumindest 50 Gew.-% einer Verbindung der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$  umfaßt, wobei  $\text{R}_1$  H

35

oder  $\text{CH}_3$  darstellt und  $\text{R}_2$  H oder eine Alkylkette mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen darstellt, wobei das Polymer oder Copolymer

eine statische Glasübergangstemperatur von -10 °C bis 120 °C aufweist;

5

einen Temperaturaktivierungsbereich von 15 °C oder weniger aufweist; und

eine Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  von 2,5 oder weniger aufweist.

10 Die erfindungsgemäße Haftklebemasse kann durch kontrollierte radikalische Polymerisation erhalten werden. Mittels kontrollierter radikalischer Polymerisation kann somit eine Haftklebemasse mit enger Molekulargewichtsverteilung erhalten werden, die einen engen Aktivierungsbereich aufweist.

15 Bei der Verbindung der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$  umfaßt, wobei  $\text{R}_1$  H oder  $\text{CH}_3$  darstellt und  $\text{R}_2$  H oder eine Alkylkette mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen darstellt, handelt es sich somit, falls  $\text{R}_2$  H darstellt, um Acrylsäure oder Methacrylsäure, und falls  $\text{R}_2$  nicht H ist, um einen Acrylsäureester oder Methacrylsäureester.

20  $M_w$  ist das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes des Polymers oder Copolymers.  $M_n$  ist das Zahlenmittel des Molekulargewichtes des Polymers oder Copolymers.

Die erfindungsgemäßen Haftklebemassen sind Hitze-aktivierbare Poly(meth)acrylathaftkleber.

25

Im folgenden wird die erfindungsgemäße Hitze-aktivierbare Haftklebemasse auch als Haftklebemasse oder Acrylathaftklebemasse bezeichnet. Angaben, die sich auf das Polymer beziehen, gelten auch für das Copolymer und umgekehrt, sofern nicht anders angegeben. Das Polymer oder Copolymer wird im folgenden auch als Poly(meth)acrylat bezeichnet.

30

Die Erfindung wird nachstehend mit Bezug auf die Zeichnungen ausführlicher beschrieben, von denen

Fig. 1 ein DSC-Diagramm für eine erste Haftklebemasse des Standes der Technik ist;

Fig. 2 ein DSC-Diagramm für eine zweite Haftklebemasse des Standes der Technik ist;

5 Fig. 3 ein DSC-Diagramm für eine dritte Haftklebemasse des Standes der Technik ist;

Fig. 4 ein DSC-Diagramm für eine erste erfindungsgemäße Hitze-aktivierbare Haftklebemasse ist;

10 Fig. 5 ein DSC-Diagramm für eine zweite erfindungsgemäße Hitze-aktivierbare Haftklebemasse ist; und

Fig. 6 ein DSC-Diagramm für eine dritte erfindungsgemäße Hitze-aktivierbare Haftklebemasse ist.

Hitze-aktivierbare Poly(meth)acrylate

15 Die statische Glasübergangstemperatur eines Polymers wird bevorzugt nach einer Methode von Fox bestimmt (Fox, T.G. Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. 2) 1:123 (1956)).

Um eine Hitze-aktivierbare Haftklebemasse herzustellen, muß die statische Glasübergangstemperatur gegenüber konventionellen Acrylathaftklebemassen angehoben werden. Dies kann durch den Einsatz von Monomeren geschehen, die als Homopolymer 20 eine höhere statische Glasübergangstemperatur besitzen oder durch Veränderung der Anteile der Comonomerzusammensetzung.

Um die erfindungsgemäße Hitze-aktivierbare Haftklebemasse gut handhaben zu können, 25 wird bevorzugt eine statische Glasübergangstemperatur in einem Bereich von 0 bis 100 °C gewählt. Bei Temperaturen unterhalb 0 °C werden der Tack und die Klebkraft zu stark, und das Haftklebeband lässt sich nicht mehr gut repositionieren. Dennoch kann es für einige Anwendungen von Vorteil sein, auch Klebebänder mit einer statischen Glasübergangstemperatur von -10 °C einzusetzen. Bei statischen Glasübergangstemperaturen von größer 40 °C wird die Klebkraft bei Raumtemperatur extrem gering, so dass sich 30 diese Klebebänder nicht mehr sicher positionieren lassen. Dennoch existiert in der Industrie auch eine Reihe von Anwendungen, die diese Funktion nicht benötigen, so dass auch Hitze-aktivierbare Haftklebemassen mit einer statischen Glasübergangstemperatur von bis zu 120 °C Anwendung finden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung setzt sich die Monomerzusammensetzung, aus der das Copolymer der erfindungsgemäßen Hitze-aktivierbaren Haftklebemasse gebildet wird, folgendermaßen zusammen:

- 5    (a1) 10 bis 85 Gew.-% eines Acrylat- oder Methacrylatesters eines nicht-tertiären Alkohols, dessen Homopolymer eine statische Glasübergangstemperatur von 0 °C oder weniger aufweist;
- 10    (a2) 0 bis 70 Gew.-% eines Acrylat- oder Methacrylatesters eines Alkohols, dessen Homopolymer eine statische Glasübergangstemperatur von mindestens 50 °C aufweist; und
- 15    (a3) 5 bis 50 Gew.-% eines Monomers, das eine polare funktionelle Gruppe trägt.
- 20    In einer sehr bevorzugten Ausführungsform werden für (a1) und (a2) Acryl- oder Methacrylmonomere eingesetzt, die aus Acryl- und Methacrylsäureestern bestehen, die Alkylgruppen mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 9 Kohlenstoffatomen aufweisen. Spezielle Beispiele, ohne sich durch diese Aufzählung einschränken zu wollen, sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Behenylacrylat, und deren verzweigten Isomere, wie z. B. Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat.
- 25    Weitere unter (a2) einzusetzende Verbindungsklassen sind monofunktionelle Acrylate bzw. Methacrylate von überbrückten Cycloalkylalkoholen, bestehend aus zumindest 6 Kohlenstoffatomen. Die Cycloalkylalkohole können auch substituiert sein, z. B. durch C1-6-Alkyl, Halogen oder Cyano. Spezifische Beispiele sind Cyclohexylmethacrylate, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylate und 3,5-Dimethyladamantylacrylat.
- 30    Für (a3) werden in einer bevorzugten Ausführungsform Monomere eingesetzt, die eine polare Gruppe wie Carboxyl, Sulfon- und Phosphonsäure, Hydroxy-, Lactam und Lacton, N-substituiertes Amid, N-substituiertes Amin, Carbamat-, Epoxy-, Thiol-, Ether, Alkoxy-, Cyan- oder ähnliches tragen.

Moderate basische Monomere sind z. B. N,N-Dialkyl substituierte Amide, wie z. B. N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylactam, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, N-Methyolmethacrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, N-Methyolacrylamid, N-(Ethoxy-methyl)acrylamid, N-Isopropylacrylamid, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

Weitere besonders bevorzugte Beispiele für (a3) sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Glyceridylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, Cyanoethylmethacrylat, Cyanoethylacrylat, Gycerylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, Vinylessigsäure, Tetrahydrofurfurylacrylat,  $\beta$ -Acryloyloxypropionsäure, Trichloracrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Dimethylacrylsäure, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

In einer weiteren sehr bevorzugten Ausführungsform werden als Monomere (a3) Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide und Vinylverbindungen mit aromatischen Cyclen und Heterocyclen in  $\alpha$ -Stellung eingesetzt. Auch hier seien nicht ausschließlich einige Beispiele genannt: Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Acrylnitril.

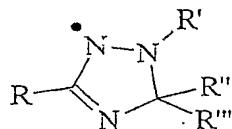
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden zu den beschriebenen Comonomeren (a1) bis (a3) Monomere hinzugesetzt, die eine hohe statische Glasübergangstemperatur besitzen. Als Komponenten eignen sich aromatische Vinylverbindungen, wie z. B. Styrol, wobei bevorzugt die aromatischen Kerne aus C<sub>4</sub> bis C<sub>18</sub> bestehen und auch Heteroatome enthalten können. Besonders bevorzugte Beispiele sind 4-Vinylpyridin, N-Vinylphthalimid, Methylstyrol, 3,4-Dimethoxystyrol, 4-Vinylbenzoësäure, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, t-Butylphenylacrylat, t-Butylphenylmethacrylat, 4-Biphenylacrylat und -methacrylat, 2-Naphthylacrylat und -methacrylat sowie Mischungen aus diesen Monomeren, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

Generell wird durch einen steigenden Anteil eines Monomers, welches als Homopolymer eine hohe statische Glasübergangstemperatur besitzt, die statische Glasübergangstem-

peratur des gesamten Polymers angehoben, und der Tack sowie die Klebkraft verringern sich bei Raumtemperatur. Durch die Auswahl der Anteile an Monomeren, die als Homopolymer entweder eine niedrige oder hohe Glasübergangstemperatur besitzen, können die Eigenschaften, d. h. die Aktivierungstemperatur eingestellt werden.

5

Für den Polymerisationsprozeß durch kontrollierte radikalische Polymerisation wird vorzugsweise ein Kontrollreagenz der allgemeinen Formel eingesetzt:



(I)

worin

10    • R, R', R'', R''' unabhängig voneinander gewählt sind oder gleich sind und

- verzweigte und unverzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylreste; C<sub>3</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkenylreste; C<sub>3</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkinyreste;
- H oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoxy;
- durch zumindest eine OH-Gruppe oder ein Halogenatom oder einen Silylether substituierte C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylreste; C<sub>3</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkenylreste; C<sub>3</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkinyreste;
- C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Hetero-Alkylreste mit mindestens einem O-Atom und/oder einer NR'-Gruppe in der Kohlenstoffkette;
- mit zumindest einer Estergruppe, Aminogruppe, Carbonatgruppe, Cyano-, Isocyano- und/oder Epoxidgruppe und/oder mit Schwefel substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylreste, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenylreste, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkinyreste;
- C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylreste;
- C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylreste; oder
- Wasserstoff

15    darstellen; oder

20    • R'' und R''' miteinander in Form von Spiroverbindungen verbunden sind.

Kontrollreagenzien der Formel (I) bestehen in einer mehr bevorzugten Ausführungsform aus folgenden weiter eingeschränkten Verbindungen:

Halogene sind hierbei bevorzugt F, Cl, Br oder I, stärker bevorzugt Cl und Br. Als Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylreste in den verschiedenen Substituenten eignen sich hervorragend sowohl lineare als auch verzweigte Ketten.

5 Beispiele für Alkylreste, welche 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, 2-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, t-Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl.

10 Beispiele für Alkenylreste mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-2,4-Pentadienyl, 3-Methyl-2-but enyl, n-2-Octenyl, n-2-Dodecenyl, Isododecenyl und Oleyl.

15 Beispiele für Alkinyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, n-2-Octinyl und n-2-Octadecinyl.

Beispiele für Hydroxy-substituierte Alkylreste sind Hydroxypropyl, Hydroxybutyl oder Hydroxyhexyl.

20 Beispiele für Halogen-substituierte Alkylreste sind Dichlorbutyl, Monobrombutyl oder Trichlorhexyl.

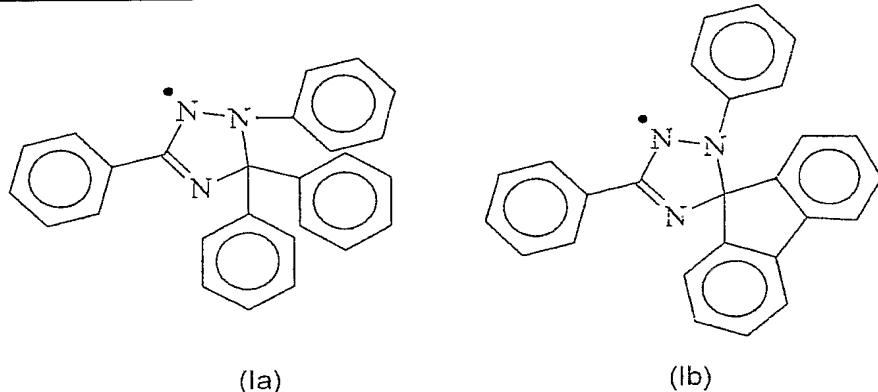
Ein geeigneter C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Hetero-Alkylrest mit mindestens einem O-Atom in der Kohlenstoffkette ist beispielsweise -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>.

25 Als C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylreste dienen beispielsweise Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Trimethylcyclohexyl.

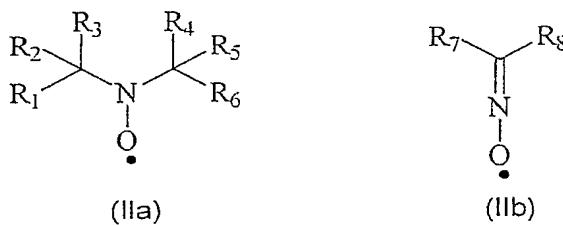
30 Als C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylreste dienen beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Benzyl oder weiter substituiertes Phenyl, wie z. B. Ethyl, Toluol, Xylool, Mesitylen, Isopropylbenzol, Dichlorbenzol oder Bromtoluol.

Die vorstehenden Auflistungen dienen nur als Beispiele für die jeweiligen Verbindungsgruppen und besitzen keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Verbindungen der Formel (Ia) und (Ib) als Kontrollreagenzien eingesetzt.



Als weitere kontrollierte radikalische Polymerisationsmethoden können die ATRP, RAFT oder Nitroxid/Tempo-kontrollierte Reaktionen eingesetzt werden. Zur Radikalstabilisierung werden Nitroxide der Formel (IIa) oder (IIb) eingesetzt:



wobei  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  unabhängig voneinander folgende Verbindungen oder Atome bedeuten:

10 i) Halogenide, wie z. B. Chlor, Brom oder Iod;  
 ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 - 20 Kohlenstoffatomen, welche gesättigt, ungesättigt und aromatisch sein können;  
 iii) Ester  $-COOR_9$ , Alkoxide  $-OR_{10}$  und/oder Phosphonate  $-PO(OR_{11})_2$ , wobei  $R_9$ ,  $R_{10}$  oder  $R_{11}$  für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

15 Die Verbindungen der Formel (IIa) oder (IIb) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein und somit zum Aufbau der Copolymere als Makroradikale oder Makroregler genutzt werden.

20 Weiterhin können als kontrollierte Regler für die Polymerisation folgende Verbindungen verwendet werden:

- 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-Dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-Oxo-PROXYL, 3-Hydroxylimine-PROXYL, 3-Aminomethyl-ROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL
- 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxyprolyl (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 5 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chlor-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6-Tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy
- N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methylpropylnitroxid
- N-tert.-Butyl-1-(2-naphthyl)-2-methylpropylnitroxid
- N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropylnitroxid
- 10 • N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethylpropylnitroxid
- N-(1-Phenyl-2-methylpropyl)-1-diethylphosphono-1-methylethylnitroxid
- Di-t-Butylnitroxid
- Diphenylnitroxid
- t-Butyl-t-amylnitroxid

15

Als weitere Variante kann der RAFT-Prozeß (reversible addition-fragmentation chain transfer) durchgeführt werden. Der Prozeß ist in den Patenten WO 9801478 und WO 9931144 ausführlich beschrieben.

20 In sehr bevorzugten Ausführungsformen werden Polymerisationsprozesse durchgeführt, wie sie in DE 100 36 801.8 und DE 100 30 217.3 beschrieben sind.

In Verbindung mit den obengenannten kontrolliert radikalisch verlaufenden Polymerisationen werden bevorzugt Initiatorsysteme, die zusätzlich weitere radikalische Initiatoren 25 zur Polymerisation enthalten, insbesondere thermisch zerfallende radikalbildende Azo- oder Peroxo-Initiatoren verwendet. Prinzipiell können hierfür jedoch alle für Acrylate bzw. Methacrylate bekannten üblichen Initiatoren eingesetzt werden. Die Produktion von C-zentrierten Radikalen ist im Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E 19a, S. 60 - 147 beschrieben. Diese Methoden werden in bevorzugter Weise in Analogie 30 angewendet.

Beispiele für Radikalquellen sind Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen. Als einige Beispiele für typische Radikalinitiatoren seien hier genannt: Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-t-butylperoxid, Azodi-35 isosäurebutyronitril, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Diisopropylpercarbonat,

t-Butylperoktoat, Benzpinacol, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist. In einer sehr bevorzugten Ausführungsform wird als radikalischer Initiator 1,1'-Azo-bis-(cyclohexancarbonsäurenitril) (Vazo 88<sup>TM</sup> der Fa. DuPont) verwendet.

5 Weiterhin können auch Radikalquellen verwendet werden, die erst unter UV-Licht- Bestrahlung Radikale freisetzen.

Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode kann die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) eingesetzt werden, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle 10 oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Cu-, Ag- oder Au-Komplexe [EP 0 824 111; EP 0 826 698; EP 0 824 110; EP 0 841 346; EP 0 850 957] eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den Patenten US 5,945,491, US 5,854,364 und US 5,789,487 beschrieben.

15 Die mittleren Molekulargewichte  $M_w$  (Gewichtsmittel) der bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation entstehenden Haftklebemassen werden derart gewählt, dass sie in einem Bereich von 50.000 und 1.500.000 liegen; speziell für die weitere Verwendung als Hitze-aktivierbare Klebebänder Haftklebemassen mit einem mittleren Molekulargewichten 20 von 200.000 bis 1.000.000 hergestellt. Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes erfolgt über Gelpermeationschromatographie (GPC) oder Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisations-Massenspektrometrie (MALDI-MS).

25 Die Polymerisation kann in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser durchgeführt werden. Es wird dabei angestrebt, die verwendete Lösungsmittelmenge so gering wie möglich zu halten. Geeignete organische Lösungsmittel oder Gemische von Lösungsmitteln sind reine Alkane (Hexan, Heptan, Octan, Isooctan), aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol), Ester (Essigsäureethylester, Essigsäurepropyl-, 30 butyl-, oder hexylester), halogenierte Kohlenwasserstoffe (Chlorbenzol), Alkanole (Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Ethylenglycolmonomethylether) und Ether (Diethyl-ether, Dibutylether) oder Gemische davon. Die wässrigen Polymerisationsreaktionen können mit einem mit Wasser mischbaren oder hydrophilen Colösungsmittel versetzt werden, um zu gewährleisten, dass das Reaktionsgemisch während des Monomerumsatzes 35 in Form einer homogenen Phase vorliegt. Vorteilhaft verwendbare Colösungsmittel

für die vorliegende Erfindung werden aus der Gruppe gewählt, die aus aliphatischen Alkoholen, Glycolen, Ethern, Glycolethern, Pyrrolidinen, N-Alkylpyrrolidinonen, N-Alkylpyrrolidonen, Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, Amiden, Carbonsäuren und Salzen davon, Estern, Organosulfiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Alkoholderivaten, 5 Hydroxyetherderivaten, Aminoalkoholen, Ketonen und dergleichen, sowie Derivaten und Gemischen davon besteht.

Die Polymerisationszeit beträgt - je nach Umsatz und Temperatur - zwischen 4 und 48 Stunden. Je höher die Reaktionstemperatur gewählt werden kann, das heißt, je höher die thermische Stabilität des Reaktionsgemisches ist, desto geringer kann die Reaktions- 10 dauer gewählt werden.

Zur Initiierung der Polymerisation ist für die thermisch zerfallenden Initiatoren der Eintrag von Wärme essentiell. Die Polymerisation kann für die thermisch zerfallenden Initiatoren durch Erwärmen auf 50 bis 160 °C, je nach Initiatortyp, initiiert werden. Für den Einsatz 15 von UV-Initiatoren wird mit UV-Licht der geeigneten Wellenlänge eingestrahlt. Diese Reaktion kann in einem Temperaturbereich von 0 °C bis 150 °C durchgeführt werden. Nachdem der Polymerisationsschritt beendet ist, kann das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur unterhalb 60 °C, vorzugsweise auf Raumtemperatur, abgekühlt werden.

20 Für die klebtechnischen Eigenschaften kann es von Vorteil sein, die Hitze-aktivierbare Klebemasse zu vernetzen. Für eine UV-Vernetzung werden dann bevorzugt UV-Photo- initiatoren zugesetzt. Die Photoinitiatoren können vom Typ Norrish I oder Norrish II sein. Einige Gruppen von Photoinitiatoren seien im folgenden aufgezählt: Benzophenone, Acetophenone, Benzile, Benzoine, Hydroxyalkylphenone, Phenylcyclohexylketone, 25 Anthrachinone, Trimethylbenzoylphosphinoxide, Methylthiophenylmorpholinketone, Ami- noketone, Azobenzoine, Thioxanthone, Hexarylbisimidazole, Triazine oder Fluorenone, wobei jeder dieser Reste zusätzlich mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Alkoxygruppen und/oder einer oder mehreren Aminogruppen oder Hydroxygruppen substituiert sein kann. Ein repräsentativer Überblick wird in „Photoinitia- 30 tion Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications, von J.-P. Fouassier, Hanser Publishers, München, Wien, New York 1995“ gegeben. Ergänzend kann auf „Chemistry & Technology of UV & EB formulation for Coatings, Inks & Paints, Volume 5, A. Carroy, C. Decker, J.P. Dowling, P. Pappas, B. Monroe, ed. By P.K.T. Oldring, publ. By SITA Technology, London, England 1994“ verwiesen werden.

Für den Fall, dass die Hitze-aktivierbare Haftklebemasse aus Lösung aufgetragen wird, kann es von Vorteil sein, dass sie 0,05 bis 3 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% Vernetzer, basierend auf dem Gewichtsanteil der Monomere der Klebemasse, enthält.

5 Der Vernetzer ist typischer Weise ein Metallchelat oder eine organische Verbindung, das/die mit einer funktionellen Gruppe eines Comonomers reagiert und somit direkt mit dem Polymer reagiert. Für die thermische Vernetzung sind weiterhin auch Peroxide geeignet. Für Säuregruppen-enthaltende Polymere können auch multifunktionelle Isocyanate und Epoxide eingesetzt werden.

10

Für die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Poly(meth)acrylate als Hitze-aktivierbare Haftklebemassen werden die Polymere zur Optimierung optional mit zumindest einem Harz abgemischt. Als zuzusetzende klebrig-machende Harze sind ausnahmslos alle vorbekannten und in der Literatur beschriebenen

15 Klebharze einsetzbar. Genannt seien stellvertretend die Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze, deren disproportionierte, hydrierte, polymerisierte, veresterte Derivate und Salze, die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffharze, Terpenharze und Terpenphenolharze sowie C5-, C9- sowie andere Kohlenwasserstoffharze. Beliebige Kombinationen dieser und weiterer Harze können eingesetzt werden, um die Eigen-  
20 schaften der resultierenden Haftklebemasse wunschgemäß einzustellen. Im allgemeinen lassen sich alle mit dem entsprechenden Polyacrylat kompatiblen (löslichen) Harze ein-setzen, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromati-schen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Natur-  
25 harze. Auf die Darstellung des Wissensstandes im „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, 1989) sei ausdrücklich hinge-wiesen.

30 In einer weiteren vorteilhaften Weiterentwicklung werden zu der Haftklebemasse ein oder mehrere Weichmacher, wie z. B. niedermolekulare Polyacrylate, Phthalate, polare Weichmacher auf Basis von Aminen oder Weichharze hinzudosiert.

Die Acrylathaftklebemassen können des weiteren mit einem oder mehreren Additiven wie Alterungsschutzmitteln, Lichtschutzmitteln, Ozonschutzmitteln, Fettsäuren, Harzen,

Keimbildnern, Blähmitteln, Compoundierungsmitteln und/oder Beschleunigern abgemischt sein.

Weiterhin können sie mit einem oder mehreren Füllstoffen wie Fasern, Ruß, Zinkoxid,

Titandioxid, Voll- oder Hohlglas(mikro)kugeln, Mikrokugeln aus anderen Materialien, Kies-

5 selsäure, Silikaten und Kreide versetzt sein, wobei auch der Zusatz von blockierungsfreien Isocyanaten möglich ist.

Insbesondere für die Verwendung als Haftklebemasse ist es für das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft, wenn das Polyacrylat bevorzugt aus der Schmelze auf einen Träger

10 oder auf ein Trägermaterial als Schicht aufgebracht wird.

Hierfür werden die wie im vorhergehenden beschrieben hergestellten Hitze-aktivierbaren Poly(meth)acrylate zu einem Hotmelt aufkonzentriert, dessen Lösungsmittelgehalt

≤ 2 Gew.-% ist, besonders bevorzugt mit einem Lösungsmittelgehalt ≤ 0,5 Gew.-%. Dieser Prozeß

15 findet bevorzugt in einem Aufkonzentrationsextruder statt. Die Klebemasse wird dann in einer günstigen Variante des Verfahrens als Heißschmelzmasse in Form einer Schicht auf einen Träger oder auf ein Trägermaterial aufgetragen.

Als Trägermaterialien für die Haftklebemasse, beispielsweise für Klebebänder, werden

20 die dem Fachmann geläufigen und üblichen Materialien, wie Folien (Polyester, PET, FE, PP, BOPP, PVC), Vliese, Schäume, Gewebe und Gewebefolien sowie Trennpapier (Glassine, HDPE, LDPE) verwendet. Diese Aufzählung ist nicht abschließend.

Es ist für die Verwendung als Haftklebemasse besonders günstig, die Polyacrylate nach

25 der Beschichtung auf den Träger oder auf das Trägermaterial zu vernetzen. Zur Herstellung der Haftklebebänder werden die oben beschriebenen Polymere hierzu optional mit

Vernetzern abgemischt. Bevorzugte unter Strahlung vernetzende Substanzen gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren sind z. B. bi- oder multifunktionelle Acrylate oder bi- oder multifunktionelle Urethanacrylate, bi- oder multifunktionelle Isocyanate oder bi- oder

30 multifunktionelle Epoxide. Einfache Beispiele hierfür sind 1,6-Hexandioldiacrylat, Pentaerythritoltetraacrylat, Trimethylolpropantriacrylat oder 1,2-Ethylenglycoldiacrylat. Verwendet werden können hier aber auch alle weiteren, dem Fachmann geläufigen bi- oder multifunktionellen Verbindungen, die in der Lage sind, Polyacrylate zu vernetzen.

Wenn die Hitze-aktivierbare Haftklebemasse UV-vernetzt werden sollte, so erfolgt dies durch ultraviolette Bestrahlung in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 450 nm, insbesondere unter Verwendung von Quecksilber-Hochdruck- oder -Mitteldruck-Lampen bei einer Leistung von 80 bis 240 W/cm.

5 Zur UV-Vernetzung kann aber auch monochromatische Strahlung in Form von Lasern verwendet werden. Um Überhitzungen zu vermeiden, kann es angebracht sein, den UV-Strahlengang teilweise abzuschatten. Weiterhin können spezielle Reflektorsysteme eingesetzt werden, die als Kaltlichtstrahler fungieren, um so Überhitzungen zu vermeiden.

10 Wenn auch nicht für das erfindungsgemäße Verfahren von Vorteil, so kann es angebracht sein, die erfindungsgemäßen Hitze-aktivierbaren Polymere mit Elektronenstrahlen auch zu vernetzen. Typische Bestrahlungsvorrichtungen, die zum Einsatz kommen könnten, stellen Linearkathodensysteme, Scannersysteme beziehungsweise Segmentkathodensysteme dar, sofern es sich um Elektronenstrahlbeschleuniger handelt. Eine 15 ausführliche Beschreibung des Standes der Technik und der wichtigsten Verfahrensparameter findet man bei Skelhorne „Electron Beam Processing“ in Vol. 1 „Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints“ publ. Sita Technology, London 1991. Die typischen Beschleunigungsspannungen liegen im Bereich zwischen 50 kV und 500 kV, vorzugsweise 80 kV bis 300 kV. Die angewandten Strahlungsdosen 20 bewegen sich zwischen 5 bis 150 kGy, insbesondere 20 bis 100 kGy.

Im weiteren wird die Verwendung des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Poly(meth)acrylates als Hitze-aktivierbare Haftklebemasse beansprucht.

25 Insbesondere ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Haftklebemasse für ein Klebeband von Vorteil, wobei die Haftklebemasse ein- oder beidseitig auf einen Träger aufgetragen sein kann.

### Beispiele

30

#### Testmethoden

Folgende Testmethoden wurden angewendet, um die Eigenschaften, insbesondere die klebtechnischen Eigenschaften der hergestellten Hitze-aktivierbaren Haftklebemassen zu evaluieren.

180°-Klebekrafttest (Test A)

Ein 20 mm breiter Streifen eines Klebebandes, das aus einer auf Polyester als Schicht aufgetragenen Hitze-aktivierbaren (Meth)acrylatklebemasse (50 g/m<sup>2</sup>) bestand, wurde auf Stahlplatten aufgebracht. Der Streifen wurde zweimal mit einem 2-kg-Gewicht auf das

5 Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 300 mm/min und im 180° Winkel vom Substrat abgezogen. Die Stahlplatten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Die Meßergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur und unter klimatisierten Bedingungen (23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit) durchgeführt.

10

180°-Klebekrafttest nach Hitze-Aktivierung (Test B)

Es wurde analog Test A vorgegangen. Die Verklebung wurde auf einer beheizbaren Klebekraft-Schiene vorgenommen, wobei hier eine Temperatur von 35 °C als Meßtemperatur gewählt wurde. Für die Durchführung der Anwendung wurde zuvor der Meßstreifen

15 in einem Trockenschrank auf 35 °C vorgeheizt.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) (Test C)

Die DSC-Messungen wurden mit dem Gerät Mettler DSC 30 der Firma Mettler durchgeführt. Für die Messung wurden ca. 10 mg Probe eingewogen. Die Aufheizrate betrug 20 10 K pro Minute. Es wird unter Stickstoff-Atmosphäre gemessen. Es wurden zwei Aufheizkurven nacheinander aufgenommen, wobei nur die zweite Kurve ausgewertet wurde.

Gelpermeationschromatographie GPC (Test D)

Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes  $M_w$  und der Polydispersität PD erfolgte durch die Firma Polymer Standards Service in Mainz. Als Eluent wurde THF mit 0,1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgte bei 25 °C. Als Vorsäule wurde PSS-SDV, 5  $\mu$ , 10<sup>3</sup> Å, ID 8,0 mm x 50 mm verwendet. Zur Auf trennung wurden die Säulen PSS-SDV, 5  $\mu$ , 10<sup>3</sup> sowie 10<sup>5</sup> und 10<sup>6</sup> mit jeweils ID 8,0 mm x 300 mm eingesetzt. Die Probenkonzentration betrug 4 g/l, die Durchflußmenge 1,0 ml pro Minute. Es wurde 30 gegen PMMA-Standards gemessen.

Herstellung von Bis-2,2'-phenylethyl-thiocarbonat

Die Synthese des Bis-2,2'-phenylethyl-thiocarbonates erfolgt ausgehend von 2-Phenylethylbromid mit Dischwefelkohlenstoff und Natriumhydroxid nach einer Vorschrift

von Synth. Communications 18(13), S. 1531 - 1536, 1988. Ausbeute nach Destillation: 72 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 7,20 - 7,40 (m, 10 H), 1,53, 1,59 (2 x d, 6 H), 3,71, 381 (2 x m,

5 2 H).

### Polymerisationen

#### Vergleichsbeispiel R1:

10 Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2-L-Glasreaktor wurde mit 20 g Acrylsäure, 180 g Butylacrylat, 100 g tert.-Butylacrylat, 100 g Methylmethacrylat und 170 g Aceton befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN, Vazo 64<sup>TM</sup>, Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 0,2 g AIBN hinzugegeben. Nach 4 h wurde mit 100 g Aceton verdünnt. Zur Reduktion der Restinitiatoren wurden nach 5 und nach 7 h jeweils 1 g Bis-(4-tert.-butylcyclohexanyl)-peroxy-dicarbonat (Perkadox 16<sup>TM</sup>, Fa Akzo Nobel) hinzugegeben. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer wurde nach Test D analysiert. Das DSC-Diagramm des Polymers ist in Fig. 1 gezeigt.

#### Vergleichsbeispiel R2:

25 Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2-L-Glasreaktor wurde mit 200 g 2-Ethylhexylacrylat, 80 g N,N-Dimethylacrylamid, 120 g Methylmethacrylat und 120 g Aceton befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN, Vazo 64<sup>TM</sup>, Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 0,2 g AIBN hinzugegeben. Nach 4 h wurde mit 100 g Aceton verdünnt. Zur Reduktion der Restinitiatoren wurden nach 5 und nach 7 h jeweils 1 g Bis-(4-tert.-butylcyclohexanyl)-peroxy-dicarbonat (Perkadox 16<sup>TM</sup>, Fa Akzo Nobel) hinzugegeben. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer wurde nach Test D analysiert. Das DSC-Diagramm des Polymers ist in Fig. 2 gezeigt.

Vergleichsbeispiel R3:

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2-L-Glasreaktor wurde mit 36 g Acrylsäure, 124 g Butylacrylat, 120 g tert.-Butylacrylat, 120 g Methylmethacrylat und 170 g Aceton befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas unter Rühren wurde

5 der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN, Vazo 64<sup>TM</sup>, Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 0,2 g AIBN hinzugegeben. Nach 4 h wurde mit 100 g Aceton verdünnt. Zur Reduktion der Restinitiatoren wurden nach 5 und nach 7 h jeweils 1 g Bis-(4-tert.-10 butylcyclohexanyl)-peroxy-dicarbonat (Perkadox 16<sup>TM</sup>, Fa. Akzo Nobel) hinzugegeben. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer wurde nach Test D analysiert. Das DSC-Diagramm des Polymers ist in Fig. 3 gezeigt.

15 Beispiel 1:

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2-L-Glasreaktor wurde mit 20 g Acrylsäure, 180 g Butylacrylat, 100 g tert.-Butylacrylat, 100 g Methylmethacrylat, 0,2 g Bis-2,2'-phenylethyl-thiocarbonat und 40 g Ethylacetat befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,15 g Azoisobutyronitril (AIBN, Vazo 64<sup>TM</sup>, Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 80 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 8 h wurde mit 100 g Ethylacetat verdünnt. Nach 24 h Reaktionszeit wurden wiederum 0,15 g AIBN hinzugegeben. Nach 36 h wurde mit 100 g Ethylacetat verdünnt. Die Reaktion wurde nach 48 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer wurde nach Test D analysiert. Das DSC-Diagramm des Polymers ist in Fig. 4 gezeigt.

25 Beispiel 2:

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2-L-Glasreaktor wurde mit 200 g 2-Ethylhexylacrylat, 80 g N,N-Dimethylacrylamid, 120 g Methylmethacrylat, 0,2 g Bis-2,2'-phenylethyl-thiocarbonat und 50 g Ethylacetat befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,15 g Azoisobutyronitril (AIBN, Vazo 64<sup>TM</sup>, Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 80 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 8 h wurde mit 100 g Ethylacetat verdünnt. Nach 24 h Reaktions-

zeit wurden wiederum 0,15 g AIBN hinzugegeben. Nach 36 h wurde mit 100 g Ethylacetat verdünnt. Die Reaktion wurde nach 48 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer wurde nach Test D analysiert. Das DSC-Diagramm des Polymers ist in Fig. 5 gezeigt.

5

Beispiel 3:

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2-L-Glasreaktor wurde mit 36 g Acrylsäure, 124 g Butylacrylat, 120 g tert.-Butylacrylat, 120 g Methylmethacrylat, 0,2 g Bis-2,2'-phenylethyl-thiocarbonat und 40 g Ethylacetat befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,15 g Azoisobutyronitril (AIBN, Vazo 64™, Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 80 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 8 h wurde mit 100 g Ethylacetat verdünnt. Nach 24 h Reaktionszeit wurden wiederum 0,15 g AIBN hinzugegeben. Nach 36 h wurde mit 100 g Ethylacetat verdünnt. Die Reaktion wurde nach 48 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer wurde nach Test D analysiert. Das DSC-Diagramm des Polymers ist in Fig. 6 gezeigt.

Ergebnisse

20 Als Referenzmuster wurden die Vergleichsbeispiele R1 bis R3 hergestellt. Die Vergleichsbeispiele wurden konventionell durch freie radikalische Polymerisation hergestellt. Im Vergleich hierzu wurden die Polymere 1, 2 und 3 über eine kontrollierte radikalische Polymerisation hergestellt. Alle Polymerisate wurden mit Test C analysiert. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1

Beispiel	$M_w$ [g/mol]	Polydispersität PD
R1	691000	4,5
R2	723000	4,7
R3	693000	4,8
1	386000	2,2
2	398000	2,0
3	365000	1,9

25

$M_w$ : mittleres Molekulargewicht aus GPC

PD:  $M_w/M_n$  = Polydispersität aus GPC

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die kontrolliert geführten radikalischen Polymerisationen eine bedeutend engere Molekulargewichtsverteilung (PD) liefern. Die Polydispersitäten der Vergleichsbeispiele liegen generell deutlich höher.

5 Im folgenden wurden die Glasübergangstemperaturen der einzelnen Beispiele mittels DSC bestimmt. Die Glasübergangstemperatur gibt die Temperatur an, an der bestimmte Polymerkettensegmente anfangen, sich zu bewegen, und die Haftklebemasse klebrig wird. Um nun eine möglichst enge Schalttemperatur für ein Hitze-aktivierbares Haftklebeband zu erreichen, sollte der Bereich der Glasübergangstemperatur möglichst eng sein.

10 Ermittelt wird dieser Bereich aus den DSC-Meßwerten, wobei Ausgleichslien durch die ansteigende Kurve vor und nach der Glasübergangstemperatur gelegt werden. Durch das Anlegen einer dritten Gerade an der Glasübergangstemperatur ergeben sich zwei Schnittpunkte, die zum einen mit dem Beginn der Erweichung und zum anderen mit dem Ende des Glasübergangstemperaturbereiches korrelieren. Vor dem Anfangspunkt und

15 nach dem Endpunkt verändern sich die Eigenschaften des Polymers nicht mehr. Die einzelnen DSC-Diagramme der Vergleichsbeispiele R1 bis R3 und die Beispiele 1 bis 3 sind in den Figuren 1 bis 6 dargestellt. Die jeweiligen Glasübergangstemperaturen bzw. die Anfangs- und Endpunkte sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Beispiel	DSC	Glasübergangstemperatur $T_g$	$T_{Anfang}$ [°C]	$T_{Ende}$ [°C]	$\Delta T$
R1	Figur 1	34,2 °C	25,8	42,6	16,8
R2	Figur 2	49,3 °C	36,5	62,0	25,5
R3	Figur 3	60,8 °C	52,6	69,0	16,4
1	Figur 4	35,5 °C	30,7	40,2	9,5
2	Figur 5	45,6 °C	542,5	48,6	6,1
3	Figur 6	60,6 °C	57,1	64,0	6,9

Der Tabelle 2 ist zu entnehmen, dass die Vergleichsbeispiele R1 bis R3 einen bedeutend größeren Temperaturaktivierungsbereich aufweisen. Die ermittelten Werte zeigen alle ein  $\Delta T$  von größer 15 °C. Die engverteilten Hitze-aktivierbaren Haftklebemassen weisen dagegen einen Temperaturaktivierungsbereich  $\Delta T$  von z. T. deutlich kleiner 15 °C auf (Beispiele 1 bis 3). Weiterhin kann der Tabelle 2 entnommen werden, dass durch die

Wahl sowie der Zusammensetzung der Comonomere die Glasübergangstemperatur und somit auch die Aktivierungstemperatur gesteuert werden kann.

Der engere Aktivierungsbereich hat für industrielle Anwendungen oder im medizinischen  
 5 Bereich große Vorteile, insbesondere, wenn temperaturempfindliche Substanzen verklebt werden, die einer maximalen Temperatur ausgesetzt werden können. Gerade im biologischen Bereich existieren für viele Verklebungen rund um die menschliche Haut natürliche Grenzen durch die Körpertemperatur. So sollte zur Repositionierbarkeit bei Raumtemperatur eine Verklebung nur eine möglichst geringe Klebkraft aufweisen und nach der  
 10 Erwärmung die maximale Klebkraft möglichst schnell erreicht werden.

Im Hinblick auf diese Anwendung wurde für Vergleichsbeispiel R1 und Beispiel 1 die Klebkraft bei 23 °C und bei 35 °C gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

15

**Tabelle 3**

Beispiel	KK-Stahl, 35 °C [N/cm]	KK-Stahl, 23 °C [N/cm]
R1	3,3	0,6
1	3,4	0,2

KK: Klebkraft

50 g/m<sup>2</sup> Masseauftrag

Tabelle 3 kann entnommen werden, dass das Vergleichsbeispiel R1 eine bedeutend  
 20 höhere Klebkraft bereits unter Normbedingungen (23 °C, 50 % Luftfeuchtigkeit) aufweist. Durch die geringere Klebkraft von Beispiel 1 lässt sich diese Haftklebemasse deutlich besser repositionieren. Erwärmt man dagegen Beispiel 1 oder Vergleichsbeispiel 1, so besitzen beide bei höheren Temperaturen (35 °C) etwa die gleiche Klebkraft. Der Unterschied im Klebverhalten ist eine Folge des engeren Aktivierungsbereiches.

25

Neben der bereits beschriebenen medizinischen Anwendung existiert auch im industriellen Bereich eine Reihe von Verklebungen, die eine gute Repositionierbarkeit bei Raumtemperatur und eine erhöhte Klebkraft bei Prozeßbedingungen erfordern. Diese Anwendungen sind in vielen Fällen nicht permanente Verklebungen, d. h. die Verklebung wird  
 30 am Ende des Prozesses wieder aufgelöst. In den meisten Fällen wird gewünscht, dass

für die Auflösung der Verklebung ein möglichst geringer Kraftaufwand benötigt wird. Dies ist ebenfalls eine sehr bevorzugte Anwendung für die erfundungsgemäßen Hitze-aktivierbaren Haftklebemassen.

**Patentansprüche**

1. Hitze-aktivierbare Haftklebemasse, umfassend ein Polymer oder Copolymer aus einer Monomerzusammensetzung, die zumindest 50 Gew.-% einer Verbindung der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$  umfaßt, wobei  $\text{R}_1$  H oder  $\text{CH}_3$  darstellt und  $\text{R}_2$  H oder eine Alkylkette mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen darstellt, wobei das Polymer oder Copolymer  
5 eine statische Glasübergangstemperatur von -10 °C bis 120 °C aufweist;  
10 einen Temperaturaktivierungsbereich von 15 °C oder weniger aufweist; und  
eine Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  von 2,5 oder weniger aufweist.
- 15 2. Hitze-aktivierbare Haftklebemasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomerzusammensetzung  
(a1) 10 bis 85 Gew.-% eines Acrylat- oder Methacrylatesters eines nicht-tertiären Alkohols, dessen Homopolymer eine statische Glasübergangstemperatur von 0 °C  
20 oder weniger aufweist;  
(a2) 0 bis 70 Gew.-% eines Acrylat- oder Methacrylatesters eines Alkohols, dessen Homopolymer eine statische Glasübergangstemperatur von mindestens 50 °C aufweist; und  
25 (a3) 5 bis 50 Gew.-% eines Monomers, das eine polare funktionelle Gruppe trägt;  
umfaßt.
- 30 3. Hitze-aktivierbare Haftklebemasse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (a1) und (a2) unabhängig voneinander aus einer Gruppe ausgewählt sind, die Acryl- und Methacrylsäureester umfaßt, die jeweils Alkylgruppen mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen aufweisen.
- 35 4. Hitze-aktivierbare Haftklebemasse nach Anspruch 2 oder Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (a1) und (a2) unabhängig voneinander aus

einer Gruppe ausgewählt sind, die Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Behenylacrylat und deren verzweigten Isomere umfaßt.

5

5. Hitze-aktivierbare Haftklebemasse nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a2) aus einer Gruppe ausgewählt ist, die monofunktionelle Acrylate und Methacrylate von überbrückten substituierten oder unsubstituierten Cycloalkylalkoholen umfaßt, die zumindest 6 Kohlenstoffatome aufweisen.

10

6. Hitze-aktivierbare Haftklebemasse nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a2) aus einer Gruppe ausgewählt ist, die Cyclohexylmethacrylate, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylate und 3,5-Dimethyladamantylacrylat umfaßt.

15

7. Hitze-aktivierbare Haftklebemasse nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die polare Gruppe der Komponente (a3) eine Carboxyl-, Sulfonsäure-, Phosphonsäure-, Hydroxy-, Lactam-, Lacton-, N-substituierte Amid-, N-substituierte Amin-, Carbamat-, Epoxy-, Thiol-, Ether-, Alkoxy- oder Cyan-Gruppe ist.

20

8. Hitze-aktivierbare Haftklebemasse nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer oder Copolymer eine statische Glasübergangstemperatur von 0 °C bis 100 °C aufweist.

25

9. Verfahren zur Herstellung einer Hitze-aktivierbaren Haftklebemasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomerzusammensetzung durch kontrollierte radikalische Polymerisation polymerisiert wird.

30

10. Verwendung einer Hitze-aktivierbaren Haftklebemasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8 für ein Klebeband.

35

11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftklebemasse auf eine oder beide Seiten eines Trägers beschichtet ist.

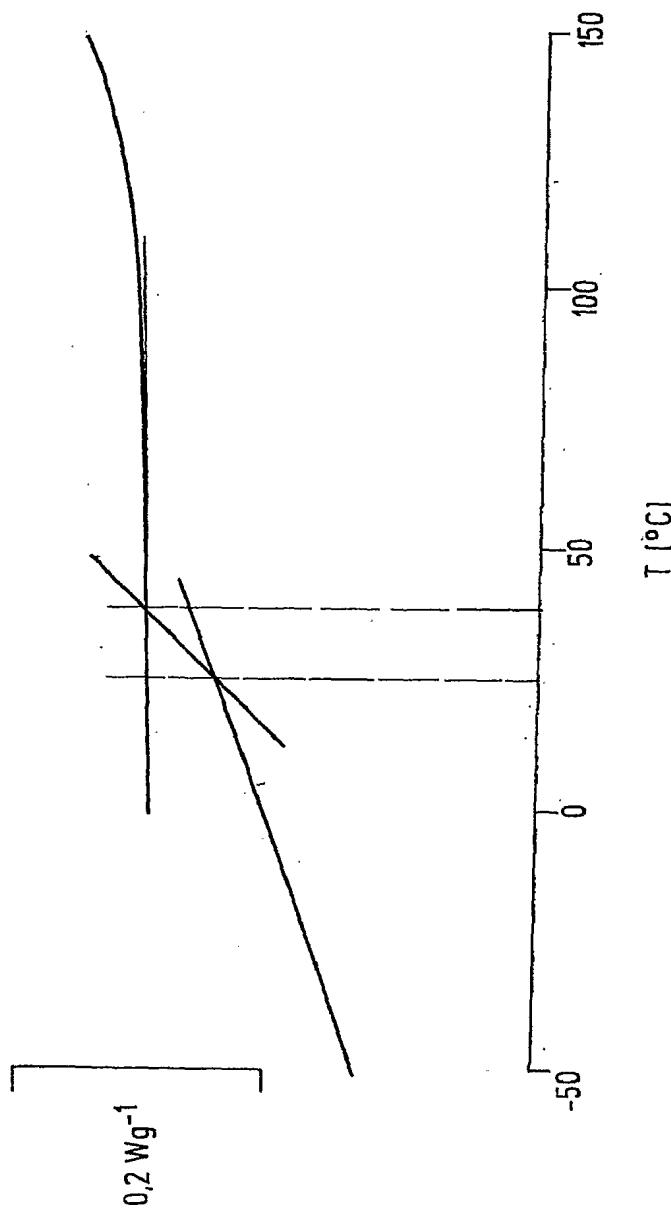


Fig.1 {Stand der Technik}

2 / 6

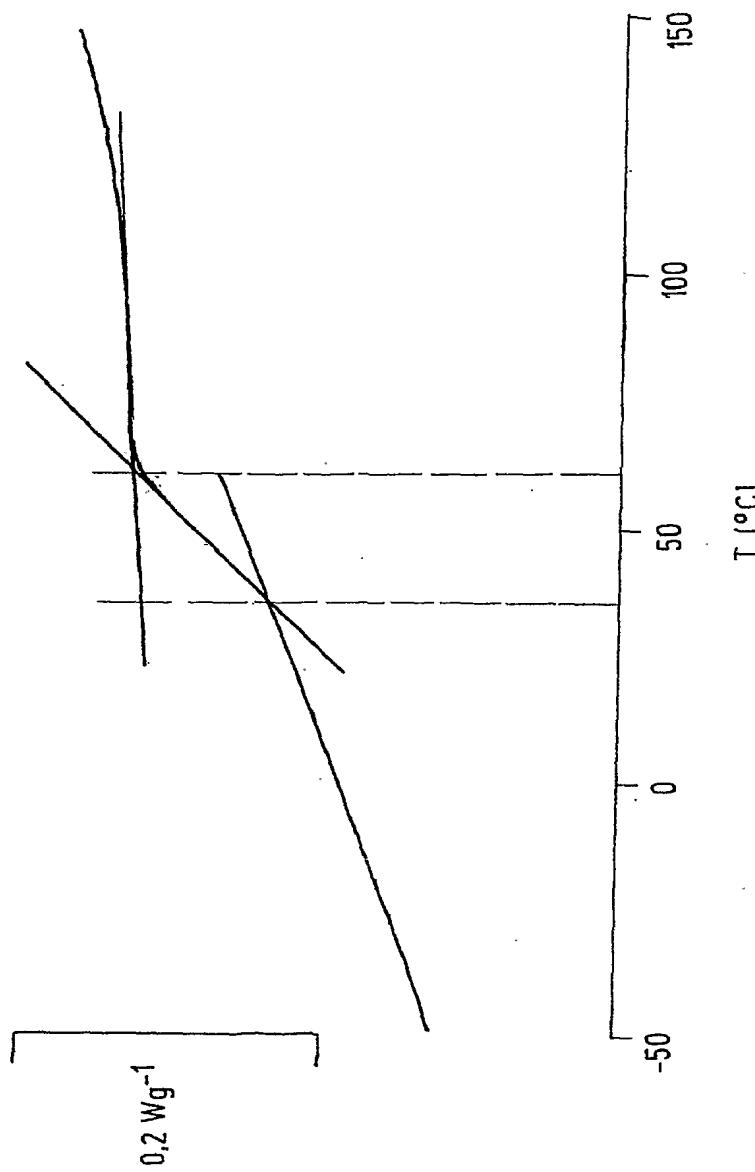


Fig.2 [Stand der Technik]

3 / 6

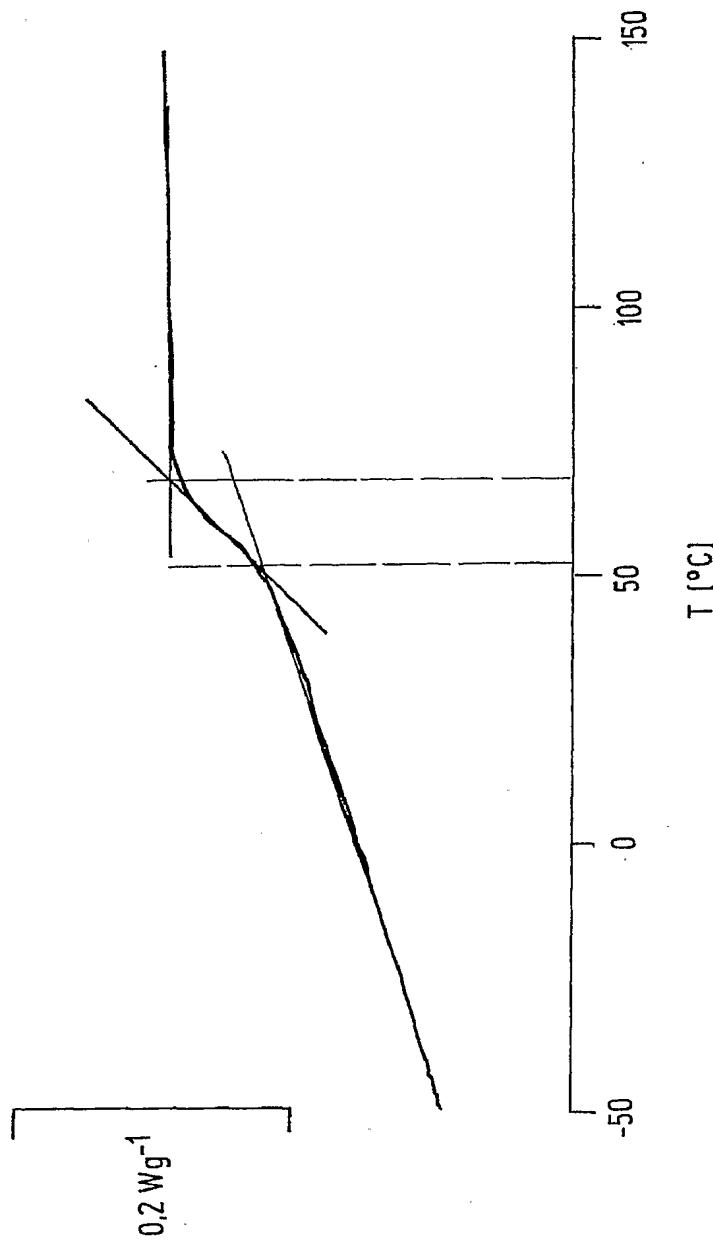


Fig.3 (Stand der Technik)

4 / 6

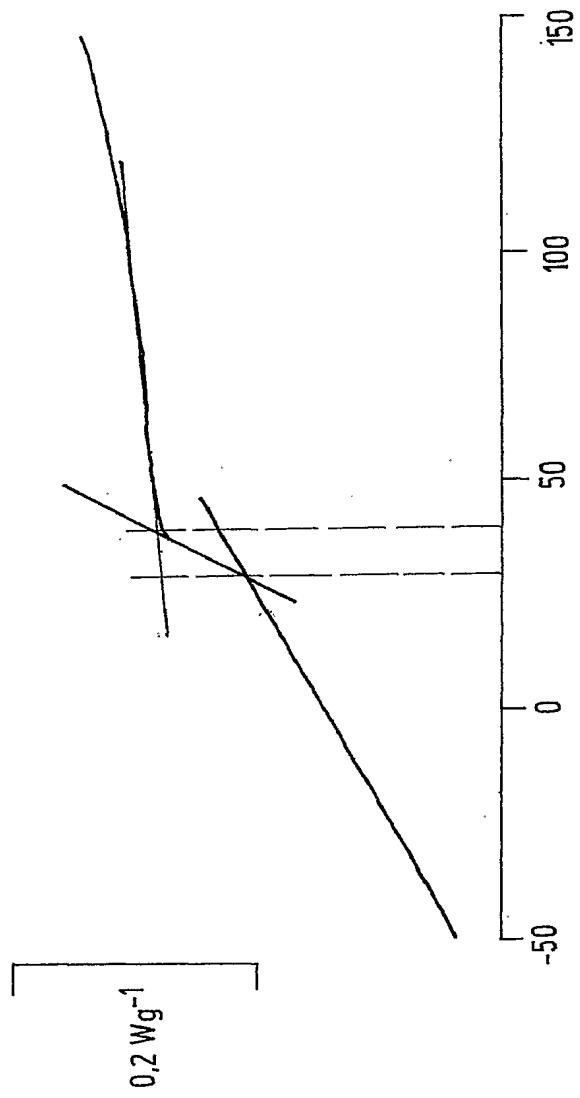


Fig.4

5 / 6

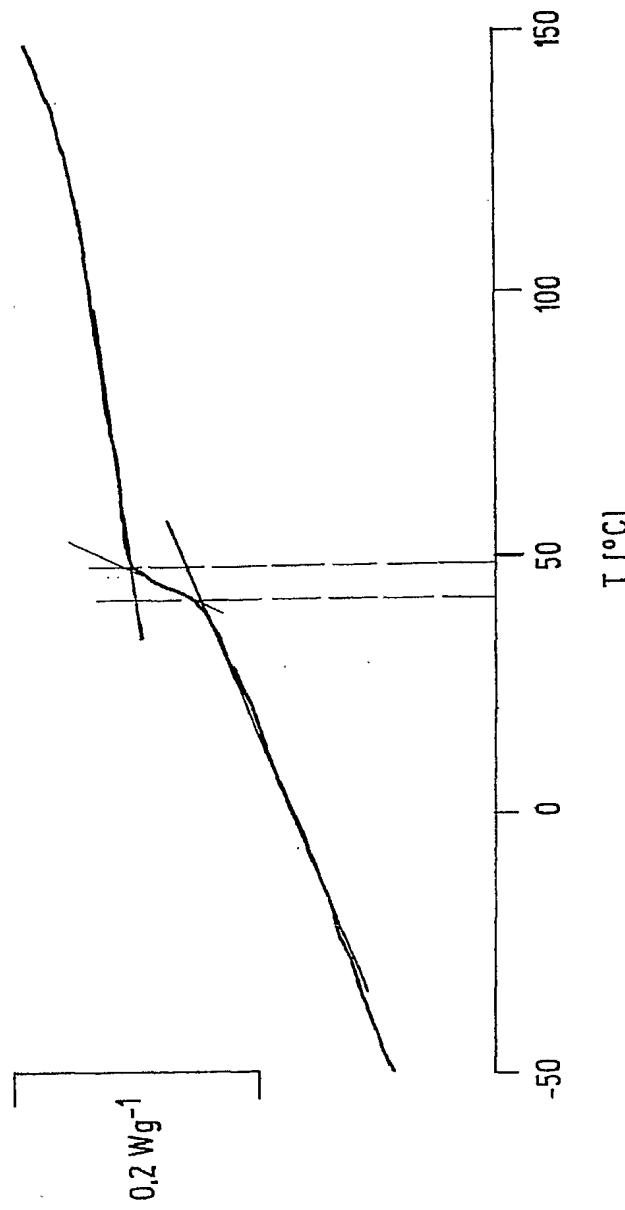


Fig.5

6 / 6

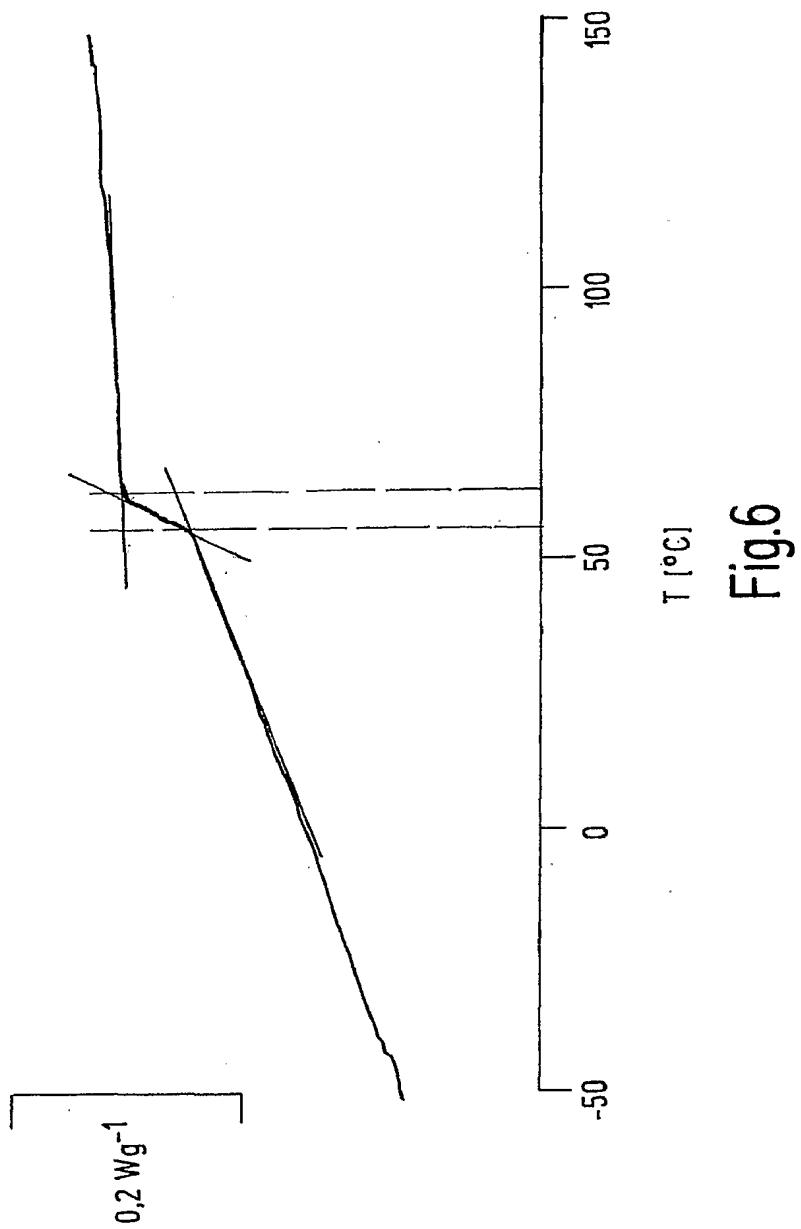


Fig.6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/053309A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08F20/00 C09J133/06 C09J7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08F C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category <sup>o</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 90/13420 A (LANDEC LABS, INC) 15 November 1990 (1990-11-15) claims 1-9 page 10, lines 16-34 page 18, lines 1-7 examples 1-3,5-11 -----	1-11
X	WO 00/39233 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY; EVERAERTS, ALBERT, I; MA,) 6 July 2000 (2000-07-06) claim 26 page 5, lines 20,21 -----	1-11
A	EP 1 308 492 A (TESA AG) 7 May 2003 (2003-05-07) the whole document ----- -/-	1

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  8 June 2005	Date of mailing of the International search report  15/06/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Knutzen-Mies, K

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/053309

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/17411 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 15 May 1997 (1997-05-15) cited in the application the whole document -----	1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/053309

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9013420	A	15-11-1990	US	5156911 A		20-10-1992
			AT	142557 T		15-09-1996
			AU	5549590 A		29-11-1990
			CA	2015753 A1		11-11-1990
			DE	69028528 D1		17-10-1996
			DE	69028528 T2		24-04-1997
			EP	0471767 A1		26-02-1992
			HK	1007989 A1		30-04-1999
			JP	3410692 B2		26-05-2003
			JP	2000144086 A		26-05-2000
			JP	3333140 B2		07-10-2002
			JP	11246395 A		14-09-1999
			JP	4507425 T		24-12-1992
			JP	3204455 B2		04-09-2001
			JP	3541194 B2		07-07-2004
			JP	2002322448 A		08-11-2002
			KR	160991 B1		15-01-1999
			NO	914384 A		08-01-1992
			NZ	233532 A		26-11-1991
			WO	9013420 A1		15-11-1990
			US	5387450 A		07-02-1995
			ZA	9003620 A		27-02-1991
-----						
WO 0039233	A	06-07-2000	WO	0039233 A1		06-07-2000
			AU	2097799 A		31-07-2000
			EP	1144534 A1		17-10-2001
			JP	2002533556 T		08-10-2002
			US	6734256 B1		11-05-2004
-----						
EP 1308492	A	07-05-2003	DE	10153677 A1		15-05-2003
			EP	1308492 A2		07-05-2003
			JP	2003138230 A		14-05-2003
			US	2003113533 A1		19-06-2003
-----						
WO 9717411	A	15-05-1997	US	5905099 A		18-05-1999
			AU	702114 B2		11-02-1999
			AU	7444196 A		29-05-1997
			CA	2234772 A1		15-05-1997
			CN	1201478 A ,C		09-12-1998
			DE	69605940 D1		03-02-2000
			DE	69605940 T2		15-06-2000
			EP	0859819 A1		26-08-1998
			JP	2000500510 T		18-01-2000
			WO	9717411 A1		15-05-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/053309

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08F20/00 C09J133/06 C09J7/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 90/13420 A (LANDEC LABS, INC) 15. November 1990 (1990-11-15) Ansprüche 1-9 Seite 10, Zeilen 16-34 Seite 18, Zeilen 1-7 Beispiele 1-3,5-11 -----	1-11
X	WO 00/39233 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY; EVERAERTS, ALBERT, I; MA,) 6. Juli 2000 (2000-07-06) Anspruch 26 Seite 5, Zeilen 20,21 -----	1-11
A	EP 1 308 492 A (TESA AG) 7. Mai 2003 (2003-05-07) das ganze Dokument ----- -/-	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>a</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

8. Juni 2005

15/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Knutzen-Mies, K

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/053309

**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie <sup>9</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97/17411 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 15. Mai 1997 (1997-05-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1

**INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/053309

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9013420	A	15-11-1990		US 5156911 A		20-10-1992
				AT 142557 T		15-09-1996
				AU 5549590 A		29-11-1990
				CA 2015753 A1		11-11-1990
				DE 69028528 D1		17-10-1996
				DE 69028528 T2		24-04-1997
				EP 0471767 A1		26-02-1992
				HK 1007989 A1		30-04-1999
				JP 3410692 B2		26-05-2003
				JP 2000144086 A		26-05-2000
				JP 3333140 B2		07-10-2002
				JP 11246395 A		14-09-1999
				JP 4507425 T		24-12-1992
				JP 3204455 B2		04-09-2001
				JP 3541194 B2		07-07-2004
				JP 2002322448 A		08-11-2002
				KR 160991 B1		15-01-1999
				NO 914384 A		08-01-1992
				NZ 233532 A		26-11-1991
				WO 9013420 A1		15-11-1990
				US 5387450 A		07-02-1995
				ZA 9003620 A		27-02-1991
WO 0039233	A	06-07-2000		WO 0039233 A1		06-07-2000
				AU 2097799 A		31-07-2000
				EP 1144534 A1		17-10-2001
				JP 2002533556 T		08-10-2002
				US 6734256 B1		11-05-2004
EP 1308492	A	07-05-2003		DE 10153677 A1		15-05-2003
				EP 1308492 A2		07-05-2003
				JP 2003138230 A		14-05-2003
				US 2003113533 A1		19-06-2003
WO 9717411	A	15-05-1997		US 5905099 A		18-05-1999
				AU 702114 B2		11-02-1999
				AU 7444196 A		29-05-1997
				CA 2234772 A1		15-05-1997
				CN 1201478 A ,C		09-12-1998
				DE 69605940 D1		03-02-2000
				DE 69605940 T2		15-06-2000
				EP 0859819 A1		26-08-1998
				JP 2000500510 T		18-01-2000
				WO 9717411 A1		15-05-1997